## (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 188

(43) 国際公開日 2005年9月15日(15.09.2005)

**PCT** 

## (10) 国際公開番号 WO 2005/085922 A1

(51) 国際特許分類7:

PCT/JP2005/003410

2005年2月23日(23.02.2005)

(21) 国際出願番号: (22) 国際出願日:

**G02B 6/13**, 6/122

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-065631 2004年3月9日(09.03.2004)

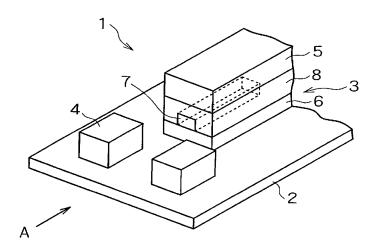
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東 京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 玉木 研太郎 (TAMAKI, Kentarou) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央 区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 高瀬 英明 (TAKASE, Hideaki) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会 社内 Tokyo (JP). 皇甫俊 (HUANGFU, Jun) [CN/JP]; 〒 1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 江利山 祐一 (ERIYAMA, Yuuichi) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番 10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 衡田 直行 (HIRATA, Naoyuki); 〒1020072 東 京都千代田区飯田橋二丁目8番5号 多幸ビル九段 4階 衡田国際特許事務所 Tokyo (JP).

/続葉有/

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING OPTICAL WAVEGUIDE CHIP

(54) 発明の名称: 光導波路チップの製造方法



¶ (57) Abstract: A method for manufacturing an optical waveguide chip is provided. The optical waveguide chip is provided with an doptical waveguide which does not generate peeling, cracks, etc. under severe use conditions and stably maintains excellent transmission characteristics for a long period of time, and a robust optical fiber guide part which matches with a shape and sizes of an optical fiber and does not generate cracks. The optical waveguide chip (1) includes a substrate (5), the optical waveguide (3) composed of a core part (7) and clad layers (6, 8), the optical fiber guide part (4) for positioning the optical fiber connected with the optical waveguide (3), and a cover member (glass board) (5). The optical waveguide (3) is made of a photosensitive polysiloxane composition. The optical fiber guide part (4) is made of the same photosensitive composition as that of the optical waveguide (3) or a photosensitive composition different from that of the optical waveguide (3). The optical waveguide (3) and the optical fiber guide part (4) are formed in different processes.

(57)要約:厳しい使用条件下でも剥離やクラック等を生じず、良好な伝送特性を長期的に安定して維持できる光導 波路と、光ファイバの形状及び寸法に合致しかつクラック等が生じない堅固な光ファイバ用ガイド部とを備えてい る光導波路用チップの製造方



#### 

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護 が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  $\exists \neg \neg \neg \lor \land$  (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### 添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

法を提供する。光導波路チップ1は、基板5と、コア部7及びクラッド層6、8からなる光導波路3と、光導波路3に接続される光ファイバを位置決めするための光ファイバ用ガイド部4と、カバー部材(ガラス板)5を含む。 光導波路3は感光性ポリシロキサン組成物からなる。光ファイバ用ガイド部4は、光導波路3と同一または異なる 感光性組成物からなる。光導波路3と光ファイバ用ガイド部4は、別の工程で形成される。 WO 2005/085922 PCT/JP2005/003410

## 明 細 書

光導波路チップの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、光通信に用いられる光合分波器等の光学部品の構成部分として有用な光導波路チップの製造方法に関し、特にシングルモード用光ファイバとの接続に主に用いられる光導波路チップの製造方法に関する。

## 10 背景技術

25

光導波路に光ファイバを接続するに際し、光導波路の光軸と光ファイバの光軸を高い精度で合わせること(調芯)は、接続箇所における光伝送損失を低減させるために必要不可欠である。

この調芯の一般的方法として、光ファイバの位置を種々に変化させなが 5、ファイバアレイ及びパワーメータを用いて、光強度が最も大きくなる 地点を見出す方法が知られている。しかし、一対のポートを調芯するのに 10分間以上の作業時間を要すること、および、高価な調芯手段(ファイ バアレイ等)が必要であること等の問題がある。

そのため、高価な調芯手段を用いずにかつ簡便な操作によって、光導波 20 路の光軸と光ファイバの光軸を高い精度で合わせることのできる技術が望まれている。

このような技術として、例えば、支持体上の感光性樹脂にフォトリソグラフ法を施すことにより、光軸合わせ用ガイド及び光導波路を同時に形成させた光デバイスが、提案されている(特開平1-316710号公報参照)。この文献には、光デバイスに用いる感光性樹脂の例として、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンなどの高分子、多官能性(メタ)アクリ

レートモノマー及び光開始剤を構成成分とする感光性樹脂組成物が記載されている。

## 発明の開示

20

25

- 5 ポリマー系光導波路は、各種の形状のものを容易かつ効率的に製造することができる点で優れているが、厳しい温度条件下においても、剥離やクラック等を生じさせることなく、良好な伝送特性(低い伝送損失)を長期的に安定して維持することが困難であるという問題がある。そのため、これらの特性を全て備えた材料が望まれている。
- 10 一方、光ファイバ用ガイド部は、光ファイバを所定の位置に固定するための手段であるため、寸法精度が優れ、クラックや剥離が生じ難いなどの特性を満たすものであればよく、光導波路で必要とされる良好な伝送特性を要求されるものではない。

この点、上述の特開平1-316710号公報に記載された技術では、 15 光導波路と光軸合わせ用ガイド(光ファイバ用ガイド部)は、同じ材料に よって形成されている。つまり、光導波路と光軸合わせ用ガイドの各々に 要求される特性に応じて材料を使い分けているものではない。

また、特許文献1の技術では、光軸合わせ用ガイド及び光導波路を同時に形成させているため、光軸合わせ用ガイドの高さは、光導波路の高さと同じになっている。そのため、光軸合わせ用ガイドの形状及び寸法の設計の自由度が狭められている。

そこで、本発明は、厳しい使用条件下においても、剥離やクラック等を生じさせることなく、良好な伝送特性(低い伝送損失)を長期的に安定して維持することができる光導波路を備えるとともに、光ファイバの形状及び寸法に合致しかつクラック等が生じることがない堅固な光ファイバ用ガイド部を備えている光導波路用チップを、低コストで容易かつ効率的に製

造することのできる方法を提供することを目的とする。

本発明者は、光導波路及び光ファイバ用ガイド部を含む光導波路チップの製造方法において、光導波路の材料として特定の感光性組成物を用いるとともに、光導波路と光ファイバ用ガイド部とを別の工程で形成させれば、上記課題を解決することができることに想到し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の光導波路チップの製造方法は、光導波路と、該光導波路に接続される光ファイバを位置決めするための光ファイバ用ガイド部とを含む光導波路チップの製造方法であって、(A)感光性ポリシロキサン組成物を用いて、前記光導波路を形成する工程と、(B)前記光導波路の材料と同一または異なる感光性組成物を用いて、前記光ファイバ用ガイド部を形成する工程とを含むことを特徴とする。

本発明の光導波路チップの製造方法は、(C)前記工程(A)で形成された光導波路の上面にカバー部材を固着させる工程、を含むことができる。

本発明の光導波路チップの製造方法における感光性ポリシロキサン組成 15 物の好適な一例として、下記成分 (a) 及び (b):

(a) 下記一般式(1) で表される加水分解性シラン化合物の加水分解物及び該加水分解物の縮合物からなる群より選ばれる少なくとも一種以上、

$$(R^{1})_{p}(R^{2})_{q}Si(X)_{4-p-q}$$
 (1)

[式中、R<sup>1</sup>はフッ素原子を含有する炭素数が1~12である非加水分解 20 性の有機基、R<sup>2</sup>は炭素数が1~12である非加水分解性の有機基(ただし、フッ素原子を含有するものを除く。)、Xは加水分解性基、pは1又は 2の整数、qは0又は1の整数である。]及び

## (b) 光酸発生剤

5

10

を含有し、かつ、該組成物中の全S i 上の結合基に占めるシラノール (S i -OH) 基の含有率が $10\sim50\%$ である組成物が挙げられる。

本発明の方法で得られる光導波路用チップの構成部分である光導波路は、

感光性ポリシロキサン組成物の硬化物からなるため、厳しい使用条件下に おいても、剥離やクラック等が生じることがなく、良好な伝送特性(低い 伝送損失)を長期的に安定して維持することができる。

なお、感光性ポリシロキサン組成物を用いて、光導波路と光ファイバ用ガイド部とを同時に一体的に作製し、水平方向の断面が略 Y 字状等の成形体を形成した場合には、光導波路と光ファイバ用ガイド部の境目付近にクラックが生じ易くなる。この点、本発明では、光導波路の形成と光ファイバ用ガイド部の形成を別工程で行っているので、このようなクラックの発生を効果的に防止することができる。

- 10 また、光ファイバ用ガイド部は、光導波路とは別の工程で形成されるため、材料、形状、寸法等の選択の自由度が高く、例えば、低コストの材料を用いて光導波路チップの製造コストの削減を図ったり、あるいは、厚さ(基材からの高さ)を光導波路よりも小さくして製造効率の向上及び材料の量の節減を図ることができる。
- 15 さらに、光導波路及び光ファイバ用ガイド部が共に、フォトリソグラフ 法を適用可能な感光性組成物を用いて形成されるものであるため、低コス トで容易かつ効率的に光導波路用チップを作製することができる。

### 図面の簡単な説明

5

20 第1図は、本発明の光導波路チップの一例を示す斜視図であり、第2図は、第1図に示す光導波路チップの製造方法の一例を示すフロー図である。

## 発明を実施するための最良の形態

本発明の光導波路チップの製造方法は、光導波路と、該光導波路に接続 25 される光ファイバを位置決めするための光ファイバ用ガイド部とを含む光 導波路チップの製造方法であって、(A)感光性ポリシロキサン組成物を用

5

いて、前記光導波路を形成する工程と、(B)前記光導波路の材料と同一または異なる感光性組成物を用いて、前記光ファイバ用ガイド部を形成する工程とを含むものである。

なお、工程(A)と工程(B)は、いずれか一方を前工程とし、他方を 5 後工程として定められる。

本発明の方法で得られる光導波路チップの典型的な例は、(A) 基材と、(B) 基材の上に形成される光導波路と、(C) 光導波路に接続される光ファイバを位置決めするために基材の上に形成される光ファイバ用ガイド部と、(D) 必要に応じて光導波路の上面に固着して配設されるカバー部材とを含むものである。

以下、各構成部分(A)~(D)を詳しく説明する。

## 「A. 基材]

基材の例としては、シリコンウエハ等の基板が挙げられる。

15

25

10

## [B. 光導波路]

光導波路は、コア部と、コア部の周囲に形成されかつコア部よりも屈折 率が小さいクラッド層を含むものである。

光導波路の典型的な例としては、基材の上に形成された下部クラッド層 20 と、下部クラッド層上の領域の一部に形成されたコア部と、コア部を被覆 するように下部クラッド層上に形成された上部クラッド層とからなるもの が挙げられる。

本発明において、光導波路の材料としては、感光性ポリシロキサン組成物が用いられる。感光性ポリシロキサン組成物は、他の光導波路形成材料と比べて、耐候性、耐擦傷性等に優れている。

感光性ポリシロキサン組成物の好ましい例としては、下記成分(a)~

(c):

(a) 下記一般式(1) で表される加水分解性シラン化合物の加水分解物 及び該加水分解物の縮合物からなる群より選ばれる少なくとも一種以上、

$$(R^1)_{p}(R^2)_{q}Si(X)_{4-p-q}$$
 (1)

- 5 [式中、 $R^1$ はフッ素原子を含有する炭素数が $1\sim 1$  2 である非加水分解性の有機基、 $R^2$ は炭素数が $1\sim 1$  2 である非加水分解性の有機基(ただし、フッ素原子を含有するものを除く。)、Xは加水分解性基、pは1又は2 の整数、qは0又は1の整数である。]、
  - (b) 光酸発生剤、及び
- 10 (c)必要に応じて配合される有機溶媒、酸拡散制御剤等の他の成分を含有し、かつ、該組成物中の全Si上の結合基に占めるシラノール(Si-OH)基の含有率が10~50%である組成物が挙げられる。

ここで、「シラノール基」とは、「Si-OH」のようにケイ素に直接結合した水酸基を表すものである。

上記成分(a)~(c)(ただし、成分(c)は任意成分であり、配合しなくてもよい。)を含む感光性ポリシロキサン組成物を用いて光導波路を形成すれば、放射線照射の際に優れたパターニング性等が得られる他、可視域から近赤外域に亘る広範囲の波長を有する光について低い導波路損失を長期的に安定して確保することができ、かつ、優れた耐クラック性、耐熱性、透明性等を得ることができる。

以下、成分(a)~(c)の各々について詳しく説明する。

[成分 (a)]

25

成分(a)は、下記一般式(1)で表される加水分解性シラン化合物の加水分解物及び該加水分解物の縮合物からなる群より選ばれる少なくとも一種以上である。

PCT/JP2005/003410

$$(R^{1})_{p}(R^{2})_{q}Si(X)_{4-p-q}$$
 (1)

7

[式中、 $R^1$ はフッ素原子を含有する炭素数が $1\sim 1$  2 である非加水分解性の有機基、 $R^2$ は炭素数が $1\sim 1$  2 である非加水分解性の有機基(ただし、フッ素原子を含有するものを除く。)、X は加水分解性基、p は 1 又は 2 の整数、q は 0 又は 1 の整数である。]

加水分解性シラン化合物の加水分解物とは、例えば加水分解反応により アルコキシ基がシラノール基に変化した生成物を意味するばかりでなく、 一部のシラノール基同士、あるいはシラノール基とアルコキシ基が縮合し た部分縮合物をも意味するものである。

成分(a)中のシラノール基の含量は、好ましくは、 $1 \sim 10 \, \mathrm{mmol}$  /gである。

成分(a)は、一般に、前記一般式(1)で表される加水分解性シラン 化合物、またはこれと一般式(1)以外の加水分解性シラン化合物との混 合物を加熱することにより得ることができる。加熱によって加水分解性シ ラン化合物が加水分解されて加水分解物となり、あるいは該加水分解物が 縮合反応を起こして、成分(a)が生成する。

#### 「一般式 (1) 中の有機基 R 1]

WO 2005/085922

5

10

15

一般式(1)中のR<sup>1</sup>は、フッ素原子を含有する炭素数が1~12であ 20 る非加水分解性の有機基である。ここで、非加水分解性とは、加水分解性 基 X が加水分解される条件において、そのまま安定に存在する性質である ことを意味する。このような非加水分解性の有機基として、フッ素化アルキル基やフッ素化アリール基等を挙げることができる。フッ素化アルキル基の例としては、トリフルオロメチル基、トリフルオロプロピル基、ヘプ 25 タデカフルオロデシル基、トリデカフルオロオクチル基、ノナフルオロヘキシル基等が挙げられる。また、フッ素化アリール基の例としては、ペン

タフルオロフェニル基等が挙げられる。

中でも、 $C_nF_{2n+1}$ ( $CH_2$ )<sub>m</sub>- $[mは0~5の整数、nは1~12の整数であり、m+nは1~12である。]で表されるフッ素化アルキル基が好ましく、<math>^{\sim}$ プタデカフルオロデシル基、トリデカフルオロオクチル基、

5 ノナフルオロヘキシル基等のようなフッ素含有量が大きく、かつ長鎖のものが特に好ましい。この場合、フォトリソグラフ法によって光導波路を製造する際のパターニング性や、光導波路の耐クラック性及び光学特性(低い伝送損失)等をより一層向上させることができる。

- 一般式(1)中のpは、好ましくは1である。
- 10 [一般式(1)中の有機基R<sup>2</sup>]

25

一般式(1)中のR<sup>2</sup>は、炭素数が1~12である非加水分解性の有機 基(ただし、フッ素原子を含有するものを除く。)である。R<sup>2</sup>としては、 非重合性の有機基及び重合性の有機基あるいはいずれか一方の有機基を選 ぶことができる。

15 ここで、非重合性の有機基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はこれらを重水素化若しくはハロゲン化したもの等が挙げられる。これらは、直鎖状、分岐状、環状あるいはこれらの組み合わせであってもよい。

アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 20 ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。好ましいハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。

アリール基の例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基、重水素化アリール基、ハロゲン化アリール基等が挙げられる。

アラルキル基の例としては、ベンジル基、フェニルエチル基等が挙げら

れる。

5

20

25

なお、非重合性の有機基として、ヘテロ原子を含む構造単位を有する基を用いてもよい。該構造単位としては、エーテル結合、エステル結合、スルフィド結合等を例示することができる。また、ヘテロ原子を含む場合、非塩基性であることが好ましい。

重合性の有機基は、分子中にラジカル重合性の官能基及びカチオン重合性の官能基の両方あるいはいずれか一方を有する有機基であることが好ましい。このような官能基を導入することにより、ラジカル重合やカチオン重合を生じさせて、組成物をより効果的に硬化させることができる。

- 10 なお、カチオン重合性の官能基は、ラジカル重合性の官能基よりも好ましい。成分(b)(光酸発生剤)は、シラノール基における硬化反応のみならず、カチオン重合性の官能基における硬化反応も同時に生じさせるからである。
  - 一般式(1)中のqは、好ましくは0である。
- 15 [一般式(1)中の加水分解性基X]
  - 一般式(1)中のXは、加水分解性基である。ここで、加水分解性基とは、通常、1 気圧でかつ触媒及び過剰の水の存在下において、 $0\sim150$  の温度範囲内で $1\sim10$  時間加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基、もしくはシロキサン縮合物を形成することができる基である。

ここで触媒としては、酸触媒、又はアルカリ触媒が挙げられる。

酸触媒の例としては、1価もしくは多価の有機酸や無機酸、ルイス酸等が挙げられる。有機酸の例としては、蟻酸、酢酸、シュウ酸等が挙げられる。ルイス酸の具体例としては、金属化合物、Ti、Zr、Al、B等の無機塩、アルコキシド、カルボキシレート等が挙げられる。

アルカリ触媒の例としては、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の

水酸化物や、アミン類、酸性塩、塩基性塩等が挙げられる。

5

10

加水分解に必要な触媒の添加量は、全シラン化合物に対して、好ましくは 0.001~5質量%、より好ましくは 0.002~1質量%である。

加水分解性基Xの例としては、例えば、水素原子、炭素数1~12のアルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アシルオキシ基等が挙げられる。

炭素数1~12のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシベンジロキシ基、メトキシエトキシ基、アセトキシエトキシ基、2 - (メタ)アクリロキシエトキシ基、3 - (メタ)アクリロキシプロポキシ基、4 - (メタ)アクリロキシブトキシ基などの他、グリシジロキシ基、2 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エトキシ基等のエポキシ基含有アルコキシ基や、メチルオキセタニルメトキシ基、エチルオキセタニルメトキシ基等のオキセタニル基含有アルコキシ基や、オキサシクロヘキシロキシ等の6員環エーテル基を有するアルコキシ基等が挙げられる。

15 ハロゲン原子の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[一般式(1)で表される加水分解性シラン化合物の例]

一般式(1)で表される加水分解性シラン化合物の例としては、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシラン、3,3,3ートリフルオロプロピルトリクロロシラン、メチルー3,3,3ートリフルオロプロピルジクロロシラン、ジメトキシメチルー3,3,1ートリフルオロプロピルシラン、3,3,1ートリフルオロプロピルシラン、3,3,1ートリフルオロプロピルメチルジクロロシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,6,7.

7、8、8、9、9、10、10、10ーへプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、3、3、4、4、5、5、6、6、7、7、8、8、9、9、10、10、10ーへプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、3、3、4、4、5、5、6、6、7、7、8、8、9、9、10、10、10、5 10ーへプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン、3、3、4、4、5、5、6、6、7、7、8、8、9、9、10、10、10ーへプタデカフルオロデシルメチルジクロロシラン、3ーへプタフルオロイソプロポキシプロピルトリエトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリクロロシラン等が挙げられる。

[他の加水分解性シラン化合物の例]

15

任意成分として、一般式(1)で表される加水分解性シラン化合物以外 の加水分解性シラン化合物を用いてもよい。

このような加水分解性シラン化合物の例として、テトラクロロシラン、
テトラアミノシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、
テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、
テトラベンジロキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等
の4個の加水分解性基を有するシラン化合物;メチルトリクロロシラン、
メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブト
キシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラ

ン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、重水素化メチルトリメトキシシラン等の3個の加水分解性基を有するシラン化合物;ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン等の2個の加水分解性基を有するシラン化合物等が挙げられる。

[成分(a)の調製方法]

5

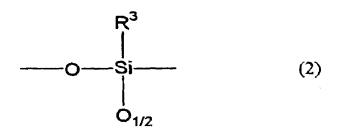
成分(a)の調製方法は、シラノール基の含量を特定の数値範囲(全S 10 i上の結合基中で10~50%)を外れたものとしない限り、特に限定されないが、一例として、以下に示す1)~3)の工程からなる方法を挙げることができる。なお、一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物の加水分解物には、一部未加水分解の加水分解性基が残っていてもよい。この場合、成分(a)は、加水分解性シラン化合物と加水分解物との混合物となる。

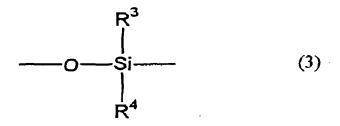
- 1) 一般式(1) に示す加水分解性シラン化合物と酸触媒とを、攪拌機付の容器内に収容する。
- 2) 次いで、得られた溶液の粘度を調節しながら、有機溶媒を容器内にさらに収容し、混合溶液とする。
- 20 3)得られた混合溶液を、空気雰囲気中において、有機溶媒及び加水分解性シラン化合物の沸点以下の温度で攪拌しながら、水を滴下した後、0~150℃で、1~24時間の間加熱攪拌する。なお、加熱攪拌中、必要に応じて、蒸留によって混合溶液を濃縮したり、あるいは有機溶媒を置換することも好ましい。
- 25 前記1)~3)の工程からなる方法において、最終硬化物の屈折率や、 組成物の硬化性、粘度等を調整するために、一般式(1)で表される加水

分解性シラン化合物以外の加水分解性シラン化合物を混合させて、シロキサンオリゴマーを調製することもできる。この場合、上記1)の工程において、一般式(1)の加水分解性シラン化合物及び他の加水分解性シラン化合物を添加して混合した後、加熱して反応させればよい。

## 5 「成分(a)の好ましい熊様]

成分(a)は、下記一般式(2)及び(3)からなる群のうち少なくとも一種以上の構造を有することが好ましい。

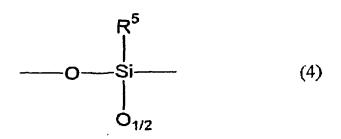


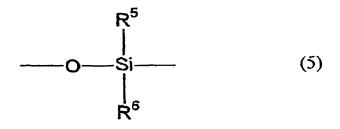


[式中、 $R^3$ はフッ素原子を含有する炭素数が $1\sim 1$  2 である非加水分解 10 性の有機基、 $R^4$ はフッ素原子を含んでいてもよい炭素数が $1\sim 1$  2 である非加水分解性の有機基であって、 $R^3$ と同じでもよい。]

成分(a)が上記構造を有していると、耐クラック性等をより一層向上 させることができる。

15 成分(a)はさらに、下記一般式(4)及び(5)からなる群のうち少なくとも一種以上の構造を有することが好ましい。





[式中、 $R^5$ はフェニル基、あるいはフッ素化フェニル基、 $R^6$ はフッ素原子を含んでいてもよい炭素数が $1\sim1$ 2である非加水分解性の有機基であって $R^5$ と同じでもよい。]

5

10

一般式(4)または一般式(5)の構造を有する化合物の例としては、 上述の一般式(1)、または一般式(1)以外の加水分解性シラン化合物の 例のうち、フェニル基またはフッ素化フェニル基を有する化合物等が挙げ られる。中でも、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシ ラン、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン等が好ましく用いられ る。

成分(a)が上記構造を有していると、光導波路の耐熱性、パターニング性等をより一層向上させることができる。

[感光性ポリシロキサン組成物中のシラノール基含量]

15 感光性ポリシロキサン組成物中の全Si上の結合基に占めるシラノール 基の含有率は、好ましくは10~50%、より好ましくは20~40%で ある。該値をこの数値範囲内に定めれば、パターニング性及び伝送特性(低 い導波路損失)をより一層向上させることができる。

[成分(b)]

成分(b)は光酸発生剤である。成分(b)は、放射線の照射によって 分解し、成分(a)を光硬化させる酸性活性物質を放出する。

5 ここで、放射線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、電子線、 $\alpha$ 線、 $\gamma$ 線等が挙げられる。中でも、一定のエネルギーレベルを有し、硬化速度が大であり、しかも照射装置が比較的安価でかつ小型である観点から、紫外線を使用することが好ましい。

成分(b)の例としては、下記一般式(6)で表される構造を有するオ 10 ニウム塩や、下記一般式(7)で表される構造を有するスルフォン酸誘導 体等が挙げられる。

$$[R^{7}, R^{8}, R^{9}, R^{10}, W]^{+m} [MZ_{m+n}]^{-m}$$
 (6)

「式中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、C1または-N≡Nであり、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は同一または異なる有機基であり、a、b、c及びdはそれぞれ0~3の整数であって、(a+b+c+d)はWの価数に等しい。また、Mはハロゲン化物錯体 [MZ<sub>m+n</sub>]の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、A1、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coである。Zは、例えばF、C1、Br等のハロゲン原子またはアリール基であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。]

25 
$$Q_s - [S(=O)_2 - R^{11}]_t$$
 (7)

[一般式(7)中、Qは1価もしくは2価の有機基、R<sup>11</sup>は炭素数1~12の1価の有機基、sは0又は1、tは1又は2である。]

## [一般式(6)のオニウム塩]

15

20

- 5 一般式(6)中のアニオン  $[MZ_{m+n}]$  の例としては、テトラフルオロボレート  $(BF_4^-)$ 、ヘキサフルオロホスフェート  $(PF_6^-)$ 、ヘキサフルオロアンチモネート  $(SbF_6^-)$ 、ヘキサフルオロアルセネート  $(AsF_6^-)$ 、ヘキサクロルアンチモネート  $(SbC1_6^-)$ 、テトラフェニルボレート、テトラキス (トリフルオロメチルフェニル) ボレート、テトラキス (ペンタフルオロメチルフェニル) ボレート等が挙げられる。
  - 一般式 (6) 中のアニオン  $[MZ_{m+n}]$  の代わりに、一般式  $[MZ_nO]$   $H^-]$  で表されるアニオンを使用することもできる。また、過塩素酸イオン  $(C1O_4^-)$ 、トリフルオロメタンスルフォン酸イオン  $(CF_3SO_4^-)$ 、フルオロスルフォン酸イオン  $(FSO_4^-)$ 、トルエンスルフォン酸イオン、トリニトロベンゼンスルフォン酸アニオン、トリニトロトルエンスルフォン酸アニオン等の他のアニオンを有するオニウム塩を使用することもできる。
  - 一般式(6)で表されるオニウム塩の好ましい例としては、芳香族オニウム塩が挙げられる。芳香族オニウム塩の好ましい例としては、トリアリールスルホニウム塩、下記一般式(8)で表される化合物、下記一般式(9)で表されるジアリールョードニウム塩あるいはトリアリールョードニウム塩等が挙げられる。

$$(R^{14})b$$

$$A_{1}$$

$$R^{12}$$

$$CH$$

$$A_{13}$$

$$(8)$$

[式中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、各々独立して水素又はアルキル基、 $R^{14}$ は水酸基または $-OR^{15}$ (但し、 $R^{15}$ は1価の有機基である。)を示し、aは  $4\sim7$ の整数、bは $1\sim7$ の整数である。ナフタレン環への各置換基の結合位置は特に限定されない。]

$$[R^{16} - Ph^{1} - I^{+} - Ph^{2} - R^{17}][Y^{-}]$$
 (9)

[式中、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ は、各々 1 価の有機基であり、同一でも異なっていてもよく、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ の少なくとも一方は、炭素数が 4 以上のアルキル基を有しており、 $Ph^1$ 及び $Ph^2$ は各々芳香族基であり、同一でも異なっていてもよく、 $Y^-$ は 1 価の陰イオンであり、周期律表 3 族、 5 族のフッ化物陰イオンもしくは、 $C1O_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ から選ばれる陰イオンである。]

15

5

一般式(8)で表される化合物の例としては、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4,7-ジヒドロキシ)-ナフチルテトラヒドロ

チオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4,7-ジーtーブトキシ)ーナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

一般式(9)で表されるジアリールヨードニウム塩の例としては、(4nーデシロキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモ 5 ネート、「4-(2-ヒドロキシーn-テトラデシロキシ)フェニル]フェ ニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、[4-(2-ヒドロキシ -n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムトリフルオロ スルホネート、[4-(2-ヒドロキシーn-テトラデシロキシ)フェニル] フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、[4-(2-ヒドロキ 10 シーn-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムテトラキス  $(\mathcal{C})$ ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (4 - t - ブチルフェ ニル)ョードニウムヘキサフルオロフォスフェート、ビス(4ーtーブチ 15 ルフェニル) ヨードニウムトリフルオロスルホネート、ビス (4-t-ブ チルフェニル) ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス (ドデシルフ エニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (ドデシルフ ェニル) ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル) **ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、ビス(ドデシルフェニル)** ヨードニウムトリフルオロメチルスルフォネート等が挙げられる。 20

[一般式(7)のスルフォン酸誘導体]

一般式(7)で表されるスルフォン酸誘導体の例としては、ジスルホン類、ジスルホニルジアゾメタン類、ジスルホニルメタン類、スルホニルベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類、

25 1 ーオキシー2 ーヒドロキシー3 ープロピルアルコールのスルホネート類、 ピロガロールトリスルホネート類、ベンジルスルホネート類等が挙げられ る。中でも、イミドスルホネート類が好ましく、トリフルオロメチルスル ホネート誘導体が特に好ましい。

成分(b)(光酸発生剤)の添加量は、特に限定されるものではないが、成分(a)100質量部に対して、好ましくは0.01~15質量部、より好ましくは0.1~10質量部である。該添加量が0.1質量部未満では、光硬化性が低下し、十分な硬化速度が得られない傾向がある。該添加量が15質量部を超えると、得られる硬化物の耐候性や耐熱性が低下する傾向がある。

### 「成分 ( c )]

5

20

10 感光性ポリシロキサン組成物には、成分(a)、成分(b)の他に、有機溶媒、酸拡散制御剤、反応性希釈剤、ラジカル発生剤(光重合開始剤)、光増感剤、金属アルコキシド、無機微粒子、脱水剤、レベリング剤、重合禁止剤、重合開始助剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、高分子添加剤等を配合することができる。

このうち、有機溶媒及び酸拡散制御剤について以下に詳しく説明する。

## (1) 有機溶媒

感光性ポリシロキサン組成物の成分として有機溶媒を用いることによって、当該組成物の保存安定性を向上させ、かつ適当な粘度を付与することができ、均一な厚さを有する光導波路を形成することができる。

有機溶媒としては、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒等が挙げられる。 通常、大気圧下での沸点が50~200℃の範囲内の値を有し、各成分を 均一に溶解させることのできる有機溶媒を用いることが、好ましい。

25 このような有機溶媒の例としては、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化 水素系溶媒、モノアルコール系溶媒、多価アルコール系溶媒、ケトン系溶 媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、含窒素系溶媒、含硫黄系溶媒等が 挙げられる。これらの有機溶媒は、一種単独であるいは二種以上を組み合 わせて用いられる。

有機溶媒の好ましい例としては、組成物の保存安定性の向上の観点から、 アルコール類、ケトン類等が挙げられる。より好ましい例としては、プロ ピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、メチルイソブチルケ トン、メチルアミルケトン、トルエン、キシレン、メタノール等が挙げら れる。

5

10

有機溶媒の種類は、組成物の塗布方法等を考慮して選択される。例えば、 均一な厚さを有する薄膜を容易に得るためにスピンコート法を用いた場合 には、有機溶媒として、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピ レングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類;エチルセ ロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、 プロピレングリコールエチルエーテルアセテート等のエチレングリコール 15 アルキルエーテルアセテート類;乳酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン 酸エチル等のエステル類;ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジ エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチ ルエーテル等のジエチレングリコール類;メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン類等が好 20 ましく用いられる。中でも、エチルセロソルブアセテート、プロピレング リコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メチルイソブチルケト ン、メチルアミルケトンが特に好ましく用いられる。

有機溶媒の配合量は、成分(a)100質量部に対して、好ましくは1 ~300質量部、より好ましくは2~200質量部である。該配合量をこ の数値内に定めれば、組成物の保存安定性を向上させ、かつ適当な粘度を 25 付与することができ、均一な厚さを有する光導波路を形成することができ

る。

20

有機溶媒の添加方法は、特に制限されるものではなく、例えば、成分(a) を製造する際に添加してもよいし、あるいは、成分(a)及び成分(b) を混合する際に添加してもよい。

## 5 (2)酸拡散制御剤

酸拡散制御剤は、光照射によって光酸発生剤から生じた酸性活性物質の 被膜中における拡散を制御し、非照射領域での硬化反応を抑制する作用を 有する化合物である。ただし、酸拡散制御剤は、光酸発生剤と定義上区別 するため、酸発生機能を有しない化合物として定義される。

10 酸拡散制御剤を添加することにより、組成物を効果的に硬化して、パタ ーン精度を向上させることができる。

酸拡散制御剤の種類としては、露光や加熱処理によって塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物の一例としては、下記一般式(10)で表 215 される化合物が挙げられる。

$$N R^{18} R^{19} R^{20}$$
 (10)

[式中、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>及びR<sup>20</sup>は各々独立して、水素原子、置換もしくは 非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もし くは非置換のアラルキル基を表す。]

含窒素有機化合物の他の例としては、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物や、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体や、アミド基含有化合物や、ウレア化合物や、含窒素複素環化合物等が挙げられる。

25 含窒素有機化合物の具体例としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n - ペプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシル

アミン等のモノアルキルアミン類;ジーnープチルアミン、ジーnーペンチルアミン、ジーnーへキシルアミン、ジーnーへプチルアミン、ジーnーオクチルアミン、ジーnーノニルアミン、ジーnーデシルアミン等のジアルキルアミン類;トリエチルアミン、トリーnープロピルアミン、トリーnープチルアミン、トリーnーペンチルアミン、トリーnーへキシルアミン、トリーnーへプチルアミン、トリーnーオクチルアミン、トリーnーノニルアミン、トリーnーデシルアミン等のトリアルキルアミン類;アニリン、Nーメチルアニリン、Nージメチルアニリン、2ーメチルアニリン、3ーメチルアニリン、4ーニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1ーナフチルアミン等の芳香族アミン類;エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミ

なお、酸拡散制御剤は、一種を単独で使用することもできるし、あるい は二種以上を混合して使用することもできる。

ン等のアルカノールアミン類等が挙げられる。

15 酸拡散制御剤の添加量は、成分(a) 100質量部に対して、好ましくは 0.001~15質量部、より好ましくは 0.005~5質量部である。 該添加量が 0.001質量部未満では、プロセス条件によっては、光導波路のパターン形状や寸法再現性が低下することがある。該添加量が 15質量部を超えると、成分(a) の光硬化性が低下することがある。

20 [光導波路の材料としての使用]

感光性ポリシロキサン組成物は、光導波路を構成する下部クラッド層、 コア部及び上部クラッド層を形成するために、各々、下層用組成物、コア 用組成物及び上層用組成物として用いることができる。

このような下層用組成物、コア用組成物及び上層用組成物としては、最 25 終的に得られる各部の屈折率の関係が、光導波路に要求される条件を満足 することとなるように、互いに異なる組成を有する組成物を用いることが できる。ただし、光導波路の作製の容易化及び効率化の観点から、下層用組成物と上層用組成物とが同一の組成物であることが好ましい。

例えば、屈折率の差が適当な大きさとなるような2種の組成物を選択した後、高い屈折率が得られる組成物をコア用組成物として用い、低い屈折率が得られる組成物を下層用組成物及び上層用組成物として用いることが 好ましい。

感光性ポリシロキサン組成物の粘度は、25 ℃において、好ましくは5 ~ 5 , 000 m P a · s 、より好ましくは10 ~ 1 , 000 m P a · s である。該粘度が5 , 000 m P a · s を超えると、均一な塗膜を形成することが困難となるおそれがある。該粘度は、有機溶媒等の配合量を加減することによって、適宜調整することができる。

## [C. 光ファイバ用ガイド部]

5

10

光ファイバ用ガイド部の材料としては、光導波路の材料と同一または異 15 なる感光性組成物が用いられる。

ここで、光導波路の材料と異なる感光性組成物の例としては、エチレン性不飽和基を有する化合物を含む感光性組成物や、光導波路の材料とは異なる種類の感光性ポリシロキサン組成物等が挙げられる。

このうち、エチレン性不飽和基を有する化合物を含む感光性組成物の一 20 例としては、(A) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物と、他の ラジカル重合性化合物を共重合して得られる共重合体、(B) 分子中に 2 個 以上の重合性反応基を有する化合物、及び (C) 光重合開始剤を含む感光 性組成物が挙げられる。

## [共重合体(A)]

25 共重合体(A)は、カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物と、 他のラジカル重合性化合物を溶媒中でラジカル共重合することにより得ら WO 2005/085922 PCT/JP2005/003410

れる。

5

カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸;マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸;2ーサクシノロイルエチルメタクリレート、2ーマレイノロイルエチルメタクリレート、2ーヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレート等のカルボキシル基およびエステル結合を有するメタクリル酸誘導体等が挙げられる。中でも、アクリル酸、メタクリル酸、2ーヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレートが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸が特に好ましい。

10 共重合体(A)中に占めるカルボニル基を有するラジカル重合性化合物の割合は、3~50質量%であり、好ましくは5~40質量%である。該割合がこの数値範囲外では、感光性組成物の硬化物の寸法精度が低下する傾向がある。

他のラジカル重合性化合物は、機械的特性、ガラス転移温度、屈折率等 を制御するために用いられる。該化合物の好ましい例としては、(メタ)ア 15 クリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸アリールエステル類、ジ カルボン酸ジエステル類、芳香族ビニル類、共役ジオレフィン類、ニトリ ル基含有重合性化合物、塩素含有重合性化合物、アミド結合含有重合性化 合物、脂肪酸ビニル類等が挙げられる。該化合物の具体例としては、メチ ル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メ 20 タ) アクリレート、n ーブチル (メタ) アクリレート、s e c ーブチル (メ タ) アクリレート、t ーブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メ タ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジ シクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メ タ) アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ) アクリレート等の(メタ) 25 アクリル酸アルキルエステル:フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル WO 2005/085922 PCT/JP2005/003410 25

(メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸アリールエステル;マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル;スチレン、αーメチルスチレン、mーメチルスチレン、pーメチルスチレン、ビニルトルエン、pーメトキシスチレン等の芳香族ビニル類;1,3ーブタジエン、イソプレン、1,4ージメチルブタジエン等の共役ジオレフィン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有重合性化合物; 塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有重合性化合物; アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド結合含有重合性化合物; 酢酸ビニル等の脂肪酸ビニル類等が挙げられる。中でも、メチル(メタ)アクリレート、nーブチル(メタ)アクリレート、スチレン、αーメチルスチレン、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。

5

10

共重合体(A)中に占める他のラジカル重合性化合物の割合は、50~ 15 97質量%であり、好ましくは60~95質量%である。

共重合体(A)を合成する際に用いられる重合溶媒の例としては、メタ ノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロ ピレングリコール等のアルコール類;テトラヒドロフラン、ジオキサン等 の環状エーテル類;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレング 20 リコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エ チレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエ ーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコー ルジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレ ングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエ ーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの アルキルエーテル類;エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジ WO 2005/085922 PCT/JP2005/003410 26

エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエ チルエーテルアセテート等の多価アルコールのアルキルエーテルアセテー ト類;トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;アセトン、メチルエチ ルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4ーヒドロキシ 5 - 4 - メチル- 2 - ペンタノン、ジアセトンアルコール等のケトン類:酢 酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、 2-ヒドロキシー3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸 10 メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エ チル、3-エトキシプロピオン酸メチル等のエステル類等が挙げられる。 中でも、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価ア ルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類が好ま しく用いられる。

15 重合触媒の例としては、2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル、2,2'ーアゾビスー(2,4ージメチルバレロニトリル)、2,2'ーアゾビスー(4ーメトキシー2'ージメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物;ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tーブチルペルオキシド、ナーブチルペルオキシド、ナーブチルペルオキシーンパレート、1,1'ービスー(tーブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物;過酸化水素等が挙げられる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせてレドックス型の開始剤としてもよい。

共重合体(A)のガラス転移温度は、好ましくは $20\sim150$ ℃である。 ガラス転移温度は、示差走査熱量計(DSC)を用いて定義される。該温 度が20℃未満であると、基材に積層させる際にべとつきによって不都合 を生ずることがある。該温度が150℃を超えると、感光性組成物の硬化

25

物が過度に硬くなったり、脆さが生じるなどの不都合を生ずることがある。 [化合物 (B)]

化合物(B)は、分子中に2個以上の重合性反応基を含む化合物である。 重合性反応基の例としては、エチレン性不飽和基、環状エーテルが挙げられる。

化合物(B)の例としては、分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を含む化合物、分子中に2個以上の環状エーテルを含む化合物等が挙げられる。中でも、分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を含む化合物は、好ましく用いられる。

10 (1) 分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を含む化合物

5

分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を含む化合物としては、(メタ) アクリロイル基、またはビニル基を分子中に2個以上含む化合物が挙げられる。

分子中に2個の(メタ)アクリロイル基を含む化合物の例としては、エ チレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ 15 (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、 1.4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオー ルジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレ ート、トリス(2ーヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アク リレート、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロデカンジ (メタ) アクリ 20 レート、ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサ イドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノ ールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体である ジオールのジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエ ーテルに (メタ) アクリレートを付加させたエポキシ (メタ) アクリレー 25 ト、ポリオキシアルキレン化ビスフェノールAのジアクリレート等が挙げ られる。

5

分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル基を含む化合物の例としては、3個以上の水酸基を有する多価アルコールに3モル以上の(メタ)アクリル酸がエステル結合した化合物、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2ーヒドキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールへキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

また、主鎖にポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタン骨格を有する 10 ポリエーテルアクリルオリゴマー、ポリエステルアクリルオリゴマー、ポ リウレタンアクリルオリゴマー、あるいはポリエポキシアクリルオリゴマ ーも使用することができる

(2) 分子中に2個以上の環状エーテルを含む化合物

分子中に2個以上の環状エーテルを含む化合物の例としては、オキシラ 15 ン化合物、オキセタン化合物、オキソラン化合物等の化合物であって、分 子中に2個以上の環状エーテルを含む化合物が挙げられる。

オキシラン化合物の例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロ へキサンーメタージオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4ービニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシー6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシー6-メチルシクロヘキシルー3',4'-エポキシー6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメ

チル) エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボ キシレート)、エポキシ化テトラベンジルアルコール、ラクトン変性3,4 ーエポキシシクロヘキシルメチルー3',4'ーエポキシシクロヘキサンカ ルボキシレート、ラクトン変性エポキシ化テトラヒドロベンジルアルコー ル、シクロヘキセンオキサイド、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、 5 ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジル エーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノ ールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールADジグリシジルエー テル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノ ールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエー 10 テル、エポキシノボラック樹脂、1,4-ブタンジオールジグリシジルエ ーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリント リグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、 ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコー ルジグリシジルエーテル類;エチレングリコール、プロピレングリコール、 15 グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレ ンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポ リグリシジルエーテル類:脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル 類;脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類;フェノール、ク 20 レゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加 して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類;高級 脂肪酸のグリシジルエステル類;エポキシ化大豆油、エポキシステアリン 酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油等が挙げ られる。

ジイルビス (オキシメチレン)) ビスー (3-エチルオキセタン)、1,4 ービス[(3-エチルー3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1. 3ービス「(3ーエチルー3ーオキセタニルメトキシ)メチル]プロパン. 5 エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテ ル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エ ーテル、トリエチレングリコールビス (3-エチルー3-オキセタニルメ チル) エーテル、テトラエチレングリコールビス (3-エチル-3-オキ セタニルメチル) エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エ 10 チルー3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリ ス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1、4-ビス(3 ーエチルー3ーオキセタニルメトキシ)ブタン、1,6ービス(3-エチ ルー3-オキセタニルメトキシ) ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ペンタエリスリトー 15 ルテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が挙げ られる。

## (3)他の化合物

20

25

前記(1)、(2)以外の化合物としては、エチレン性不飽和基及び環状エーテルの各々の反応基を分子中に1個以上含む化合物が挙げられる。このような化合物の例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4ービニルエポキシシクロヘキサン、3,4ーエポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。化合物(B)の配合量は、共重合体(A)100質量部に対して、好ましくは30~150質量部、より好ましくは50~130質量部である。該配合量が30質量部未満では、組成物の硬化物の寸法精度が低下するこ

とがある。該配合量が150質量部を超えると、共重合体(A)との相溶

性が悪くなり、組成物の硬化物の表面に荒れを生じることがある。

## [光重合開始剤 (C)]

5

光重合開始剤は、光照射により分解してラジカルを発生するもの(光ラジカル重合開始剤)、及び光照射によりカチオンを発生するもの(光カチオン重合開始剤)を含む。

光ラジカル重合開始剤の例としては、アセトフェノン、アセトフェノン ベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシー2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノ ン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミ ン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノ 10 ン、4,4'ージメトキシベンゾフェノン、4,4'ージアミノベンゾフ ェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチ ルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニ ル) -2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ -2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエ 15 チルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオ キサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モ ルホリノープロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフ ェニルフォスフィンオキサイド、ビスー(2,6-ジメトキシベンゾイル) -2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が挙げられる。 20 光カチオン重合開始剤としては、上述の光導波路の成分(b)(光酸発生 剤)と同様の光酸発生剤を用いることができる。

感光性組成物中の光重合開始剤の含有割合は、好ましくは0.1~10 質量%、より好ましくは0.2~5質量%である。該割合が0.1質量% 25 未満では、組成物の硬化が遅くなり、製造効率が低下することがある。該 割合が10質量%を超えると、組成物の機械的特性等が低下することがあ る。

5

## [他の成分]

光ファイバ用ガイド部を形成するための感光性組成物中には、必要に応じて、光増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、着色剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、フィラー、無機粒子、老化防止剤、濡れ性改良剤、帯電防止剤等を配合することができる。

## [D. カバー部材]

10 カバー部材は、光導波路の上面に接着剤を介して固着される板状等の部材である。

カバー部材の材質は、透湿性の低い材料であれば特に限定されないが、 低線膨張率、強度等の観点から、ガラス、石英等が好ましい。

カバー部材の厚さは、特に限定されないが、通常、 $50\sim1$ ,  $000\mu$  15 mである。

接着剤としては、光導波路の製造効率及び室温硬化性の観点から、光硬化型接着剤が好ましく用いられる。光硬化型接着剤の例としては、紫外線硬化型アクリル系接着剤、紫外線硬化型エポキシ系接着剤、紫外線硬化型シリコン系接着剤等が挙げられる。光硬化型接着剤の市販品としては、N20 OA60、NOA65、NOA81(以上、NORLAND社製)、OG1 14-4、OG146(以上、EPO-TEK社製)、スリーボンド316 0、スリーボンド3170B(以上、スリーボンド社製)、AT6001、GA700L、AT3925M、AT9575M(以上、NTTアドバンステクノロジ社製)、ELC2710、ELC2500clear(エレクトロライト社製)等が挙げられる。

次に、本発明の光導波路チップの製造方法の一例を説明する。第1図は、本発明の方法で得られる光導波路チップの一例を示す斜視図、第2図は、第1図に示す光導波路チップの製造方法の一例を示すフロー図である。なお、第2図は、第1図中の矢印Aの方向で光導波路チップを見た状態を示す。

5

25

第1図中、光導波路チップ1は、シリコンウエハの如き基板2と、基材2の上に形成された光導波路3と、光導波路3と離間して基材2の上に形成された光ファイバ用ガイド部4,4と、光導波路3の上面に固着されたカバー部材(ガラス板)とから構成されている。

- 10 ここで、光導波路 3 は、下部クラッド層 6 と、下部クラッド層 6 上の領域の一部に形成されたコア部 7 と、コア部 7 を被覆するように下部クラッド層 6 上に形成された上部クラッド層 8 とを含む。なお、下部クラッド層 6 と上部クラッド層は、通常、同一の材料からなり、光導波路 3 の完成後にはコア部 7 の周囲に一体的に形成されたクラッド層となる。
- 15 本発明の光導波路チップの製造方法の一例は、次のとおりである。 [下部クラッド層の形成]

第2図中、まず、シリコンウエハ等の基板2の上面に、下部クラッド層 用の感光性ポリシロキサン組成物を塗布した後、乾燥またはプリベーク(前 処理としての加熱処理)して、下部クラッド層用の薄膜を形成させる。

20 ここで、感光性ポリシロキサン組成物を塗布する方法としては、好ましくは、均一な厚みを有する薄膜が得られることから、スピンコート法が用いられる。

次に、下部クラッド層用の薄膜に、所定の形状を有するフォトマスクを 介して、光照射することによって、薄膜を構成する材料を部分的に硬化さ せる。

ここで、照射に用いられる光は、特に限定されないが、通常、200~

450nmの紫外~可視領域の光、好ましくは、波長365nmの紫外線を含む光が用いられる。光は、波長200~450nmでの照度が1~1000mW/cm²、照射量が0.01~5000mJ/cm²、好ましくは0.1~1000mJ/cm²となるように、所定のパターンで被照射体(感光性ポリシロキサン組成物)に照射される。

光の照射後、現像液によって非照射部分(未露光部分)を現像することによって、未硬化の不要な部分を除去し、基板2上に、パターニングされた硬化膜からなる下部クラッド層6を形成させる(第2図中の(a))。

現像に用いる現像液としては、塩基性物質を溶媒で希釈してなる溶液を 10 用いることができる。

5

15

20

25

ここで、塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジーn-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナン等が挙げられる。

溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブタノール、オクタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、Nーメチルピロリドン、ホルムアミド、N, Nージメチルホルムアミド、N, Nージメチルアセトアミド等が挙げられる。

現像液中の塩基性物質の濃度は、通常、0.05~25質量%、好まし

くは1.0~10.0質量%である。

現像時間は、通常、30~600秒間である。現像方法としては、例えば、液盛り法、ディッピング法、シャワー現像法等を採用することができる。

5 現像液の溶媒として有機溶媒を用いた場合には、そのまま風乾して、有機溶媒を蒸散させ、パターン状の薄膜を形成させる。

現像液の溶媒として水(または水溶液)を用いた場合には、例えば、流水による洗浄を30~90秒間行なった後、圧縮空気や圧縮窒素等を用いて風乾して水分を除去し、パターン状の薄膜を形成させる。

10 なお、露光後には、露光部分の硬化を促進させるために、加熱処理を行なうことが好ましい。その加熱条件は、感光性ポリシロキサン組成物の成分組成や添加剤の種類等によっても異なるが、通常、30~200℃、好ましくは50~150℃である。

露光後の加熱処理に加えて、さらに、薄膜の全面が十分に硬化するよう 15 に、ポストベーク(後処理の加熱処理)を行なうことが好ましい。その加 熱条件は、感光性ポリシロキサン組成物の成分組成や添加剤の種類等によ っても異なるが、通常、30~400℃、好ましくは50~300℃であ る。加熱時間は、特に限定されないが、例えば、5分間~72時間である。

下部クラッド層を形成する際の感光性ポリシロキサン組成物の塗布方法や、露光時の光(エネルギー線)の照射量及び照射方法等は、後述するコア部、上部クラッド層、光ファイバ用ガイド部を形成する際にも適用することができる。

#### 「コア部の形成し

20

下部クラッド層6の上面に、コア形成用組成物(クラッド層よりも高い 25 屈折率を有する感光性ポリシロキサン組成物)10を塗布し、乾燥させ、 必要に応じてプリベークして、コア部用の薄膜を形成させる(第2図中の (b))<sub>o</sub>

5

15

20

25

その後、コア部用の薄膜の上面に対して、所定のラインパターンを有するフォトマスクを介して光の照射を行なう(第2図中の(c))。照射後、現像液によって現像して、未硬化の不要な部分を除去し、露光部分(硬化部分)のみからなるコア部7を形成させる(第2図中の(d))。

次いで、下部クラッド層6と同様に、ホットプレートやオーブン等の加熱手段を用いて、例えば30~400℃の温度で5~600分間ポストベークを行なって、良好な硬化状態のコア部7を得る。

[上部クラッド層の形成]

10 コア部7と下部クラッド層6とからなる硬化体の上方から、上部クラッド層形成用の感光性ポリシロキサン組成物を塗布し、乾燥させ、必要に応じてプリベークして、上部クラッド層用の薄膜を形成させる。

次いで、上部クラッド層用の薄膜の上面に対して、所定のラインパターンを有するフォトマスクを介して光の照射を行なう。照射後、現像液によって現像して、未硬化の不要な部分を除去し、露光部分(硬化部分)のみからなる上部クラッド層8を形成させる(第2図中の(e))。

上部クラッド層 8 は、さらに、必要に応じて、下部クラッド層の形成の際と同様の加熱処理(ポストベーク)を施すことが好ましい。加熱処理(ポストベーク)を行なうことによって、硬度及び耐熱性に優れた上部クラッド層 8 を得ることができる。

[光ファイバ用ガイド部の形成]

光導波路3が形成された基板2上に、感光性組成物(例えば、屈折率を調整していない感光性ポリシロキサン組成物や、感光性(メタ)アクリレート系組成物等)を塗布し、乾燥させ、必要に応じてプリベークして、光ファイバ用ガイド部形成用の薄膜を形成させる。

次いで、光ファイバ用ガイド部形成用の薄膜の上面に対して、所定のラ

インパターンを有するフォトマスクを介して光の照射を行なう。照射後、現像液によって現像して、未硬化の不要な部分を除去し、露光部分(硬化部分)のみからなる光ファイバ用ガイド部 4 , 4 を形成させる(第 2 図中の (f))。次いで、ホットプレート等の加熱手段を用いて所定の温度(例えば、 $30\sim400$ °C)で所定の時間(例えば、 $5\sim600$ 分間)ポストベークを行なうことによって、良好な硬化状態の光ファイバ用ガイド部 4 , 4 を得ることができる。

光ファイバ用ガイド部4,4は、光導波路3に対して適宜の距離を隔て

なお、光ファイバ用ガイド部 4, 4 は、光導波路 3 と一体的に形成させてもよい。

光ファイバ用ガイド部4,4間の距離、及びコア部7の高さは、光導波路3に接続される光ファイバの直径の大きさに応じて定められる。

20 本発明の方法で得られる光導波路チップは、特に、シングルモード用光ファイバの接続用として好適である。シングルモード用光ファイバは、コア部の直径が約10μmと小径であり、マルチモード用光ファイバのコア部と比べて直径で約1/5と小さいため、本発明の方法で得られる光導波路チップを用いることによって、光軸同士を高い精度で合わせることができる。

「カバー部材の固着]

5

光ファイバ用ガイド部 4, 4を形成した後、光導波路 3 の上面に接着剤を介してガラス板等のカバー部材 5 を固着させれば、光導波路チップ 1 が完成する (第 2 図中の (g))。光導波路チップ 1 は、光ファイバ用ガイド部 4,4の間に光ファイバ 1 3 を嵌装させて用いられる (第 2 図中の (h))。

なお、光導波路チップ1の作製に際し、各部の形成の順序は、上述の順序に限定されるものではない。例えば、基板2上に光ファイバ用ガイド部4,4を形成させた後、光導波路3を形成させ、さらにカバー部材5を固着させてもよい。

## 10 [実施例]

5

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

- [1. 光導波路形成用の感光性ポリシロキサン組成物の調製]
- (1) クラッド層用組成物の調製

「組成物No.1]

撹拌機及び還流管付のフラスコに、メチルトリメトキシシラン (2.9 7g)、フェニルトリメトキシシラン (29.01g)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10ーヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン (25.64g)、1ーメトキシー2ープロパノール (31.00g)、およびシュウ酸 (0.04g)を添加、20 攪拌した後、溶液の温度を60℃に加熱した。次いで、蒸留水 (11.35g)を滴下し、滴下終了後、溶液を120℃にて6時間攪拌した。そして、最終的に固形分を70質量%に調整した1ーメトキシー2ープロパノール溶液を得た。これを「シロキサンオリゴマー溶液1」とする。

シロキサンオリゴマー溶液 1 (固形分及び有機溶媒) (92.8g) に対 25 し、光酸発生剤としてSP172 (旭電化社製) (0.06g)、有機溶媒 として1-メトキシ-2-プロパノール (35.0g) を添加し、均一に 混合することにより、「組成物 No. 1」を得た。

「組成物 No. 1」中のシラノール含量は、次の方法によって30%と 算出された。

(シラノール含量の測定方法)

5 NMR測定溶媒である重水素化クロロホルムを用いて組成物No.1を 希釈し、Si-NMRにてシラノール含量を測定した。具体的には、-1 20ppm~-60ppmにかけて現れる置換基、結合基の異なる複数の シラン成分をカーブフィティングにてピーク分離し、ピークの面積比から 各成分のモル%を算出した。得られた各成分中のシラノール基数を掛け合 わせ、全Si上の結合基に占める割合(%)を算出した。

計算例を以下に示すと、

			モル%	シラノール基数
	ピーク1:R-Si	(OH) 3	а	3
15	ピーク2:R-Si	(OH) <sub>2</sub> (OS i)	b	2
	ピーク3:R-Si	$(OH)$ $(OSi)$ $_2$	С	1
	ピーク4:RーSi	(OSi) <sub>3</sub>	d	0

全Si上の結合基に占めるシラノールの含有率 (%)

 $20 = (3 a + 2 b + c) \times 100 / [4 \times (a + b + c + d)]$ 

#### [組成物 N o . 2]

撹拌機付き容器内に、メチルメタクリレート(450g)、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(50g)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(600g)、2,2'ーアゾビスー(2.4ージメチルバレロニトリル)(35g)を収容した後、系内を窒素置換した。その後、容器内

の温度を 70℃に設定して 6 時間撹拌し、最終的に、固形分濃度が 4 5 質量%でアクリルポリマーを含有するプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。これを「アクリルポリマー溶液 1 」とする。

撹拌機付き容器内に、アクリルポリマー溶液1(133.33g)、メチルトリメトキシシラン(231.36g)、フェニルトリメトキシシラン(193.48g)、蒸留水(108.48g)、シュウ酸(0.30g)を収容した後、60℃、6時間の条件で加熱撹拌することにより、アクリルポリマー溶液1、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランの加水分解を行った。

- 次いで、容器内にプロピレングリコールモノメチルエーテルを加えた後、エバポレーターを用いて、加水分解により副生したメタノールを除去した。そして、最終的に、固形分が45重量%でポリシロキサンを含有するプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。これに光酸発生剤としてSP172(0.2g)を添加し、均一に混合することにより、「組成物No.2」を得た。
  - (2)コア形成用組成物の調製

[組成物 No. 3]

5

撹拌機及び還流管付のフラスコに、フェニルトリメトキシシラン(30.79g)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,1

20 0,10,10ーヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン(22.64g)、テトラエトキシシラン(4.62g)、1ーメトキシー2ープロパノール(29.93g)、およびシュウ酸(0.04g)を添加、攪拌した後、溶液の温度を60℃に加熱した。次いで、蒸留水(11.98g)を滴下し、滴下終了後、溶液を120℃にて6時間攪拌した。そして、最終的に、固形分を65質量%に調整した1ーメトキシー2ープロパノール溶液を得た。これを「シロキサンオリゴマー溶液3」とする。

シロキサンオリゴマー溶液 3 (固形分及び有機溶媒) 9 2.6 gに対し、 光酸発生剤として1-(4,7-ジーt-ブトキシ)ーナフチルテトラヒ ドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート) 0.3 2 g、有機 溶媒として1-メトキシ-2-プロパノール3 9.5 gを添加し、均一に 混合することにより、「組成物 No.3」を得た。

「組成物No. 3」中のシラノール含量は、上述の「組成物No. 1」の方法と同様にして、29%と算出された。

[組成物No. 4]

5

撹拌機付の容器内に、フェニルトリメトキシシラン(76.9g)、メチ 10 ルトリメトキシシラン(101.7g)、蒸留水(45.9g)、シュウ酸 (0.1g)を収容した後、60℃、6時間の条件で加熱撹拌することに より、フェニルトリメトキシシランおよびメチルトリメトキシシランの加水分解を行った。

次いで、容器内にプロピレングリコールモノメチルエーテルを加えた後、 エバポレーターを用いて加水分解により副生したメタノールを除去した。 そして、最終的に固形分を55重量%に調整したポリシロキサンを含有するプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。これに光酸発生剤として1-(4,7-ジーt-ブトキシ)-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート(0.32g)を添加し、均 -に混合することにより、「組成物No.4」を得た。

[2. 光ファイバ用ガイド部の組成物の調製]

[組成物No.5]

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、 重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(1.3g)、有 25 機溶剤として乳酸エチル(53.8g)を添加し、重合開始剤が溶解する まで攪拌した。次いで、メタクリル酸(6.7g)、ジシクロペンタニルメ タクリレート(15.7g)、スチレン(9.0g)、n-ブチルアクリレート(<math>13.5g)を添加した後、緩やかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80  $\mathbb{C}$ に上昇させ、この温度で4時間重合を行った。その後、反応生成物を多量のヘキサンに滴下して反応生成物を凝固させた。さらに、

5 この凝固物を同じ質量のテトラヒドロフランに再溶解した後、この溶液を 多量のヘキサンに滴下して再凝固させた。この再溶解一再凝固の操作を計 3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、共重合体 (ガラス転移温度:58℃)を得た。

この共重合体32.0質量部に対し、多官能性アクリレート(商品名:

10 M8100、東亞合成社製)10.0質量部、トリメチロールプロパントリアクリレート6.5質量部、光ラジカル重合開始剤であるIrgacure 369(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)を3.0質量部、乳酸エチルを48.5質量部添加して均一に混合することにより、「組成物No.5」を得た。

15 [3. 光導波路チップの作製]

# [実施例1]

シリコンウエハの上に、上述の調製方法で得られた組成物No. 1をスピンコータで塗布し、120℃で10分間乾燥させた後、波長365mm、照度20mW/cm²の紫外線を露光機(ズース・マイクロテック社製フ20 オトアライナー)にて1分間照射した。さらに、200℃にて1時間加熱することにより、厚み58μmの下部クラッド層を形成した。この下部クラッド層における波長1550mmの光の屈折率は1. 439であった。次いで、組成物No. 3を下部クラッド層の上にスピンコータで塗布し、100℃で5分間乾燥させた後、幅9μmの光導波路パターンを刻んだフオトマスクを用いて、波長365mm、照度20mW/cm²の紫外線を露光機にて10秒間照射することにより、露光を行った。その後、この基

板を100 ℃にて1 分間加熱した後、5 %テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド(TMAH)水溶液からなる現像液中に浸漬して未露光部を溶解し、水洗浄した。その後、紫外線を2 分間照射した後、200 ℃にて1 時間加熱することにより、厚さ $9\mu$  mのコア部分を形成した。得られたコア部における波長1550 n mの光の屈折率は、1.445 であった。

さらに、コア部及び下部クラッド層の上面に、組成物No. 1をスピンコータで塗布し、120  $\mathbb{C}$ で10 分間乾燥させた後、波長 365 nm、照度 20 mW/cm² の紫外線を10 分間照射した。さらに、300  $\mathbb{C}$  にて1時間加熱することにより、厚み  $15\mu$  mの上部クラッド層を形成した。

10 上部クラッド層における波長1550nmの光の屈折率は1.439であった。

次に、シリコンウエハの上に、組成物No.5をスピンコータで塗布し、100で10分間乾燥させた後、波長365nm、照度20mW/cm $^2$ の紫外線を2分間照射した。さらに、150  $^{\circ}$  にて 1 時間加熱することにより、光ファイバ用ガイド部(厚さ: $70\mu$ m)を形成した。

その後、直径  $1\ 2\ 5\ \mu$  mの光ファイバを光ファイバ用ガイド部に沿って接合させ、UV接着剤(商品名:GA700L、NTT-AT社製)を用いて固定した。さらに、光導波路の上面にUV接着剤を介してガラス板(厚さ: $1\ 0\ 0\ \mu$  m)を固着し、直線状の光導波路チップ(導波路長: $1\ 5\ m$  m)を完成した。

#### [実施例2]

5

15

20

光導波路の上面にガラス板を配設しなかった以外は実施例1と同様にして、光導波路チップを作製した。

#### [比較例1]

25 光導波路用の組成物のみを用いて、水平断面が略Y字状となるように光 導波路及び光ファイバ用ガイド部を同時に一体的に形成させた以外は実施 例1と同様にして、光導波路チップを作製した。なお、光ファイバ用ガイド部の材料は、光導波路のクラッド層の材料(組成物No.1)と同一である。

#### [実施例3]

5 組成物No.1の代わりに組成物No.2を用い、かつ、組成物No.3の代わりに組成物No.4を用いた以外は実施例1と同様にして、光導波路チップを作製した。

#### [実施例4]

光導波路の上面にガラス板を配設しなかった以外は実施例3と同様にし 10 て、光導波路チップを作製した。

#### [比較例2]

15

光導波路用の組成物のみを用いて、水平断面が略Y字状となるように光 導波路及び光ファイバ用ガイド部を同時に一体的に形成させた以外は実施 例3と同様にして、光導波路チップを作製した。なお、光ファイバ用ガイ ド部の材料は、光導波路のクラッド層の材料(組成物No. 2)と同一で ある。

- [4. 光導波路チップの評価]
- (1)評価方法

以下の方法により光導波路チップの物性を評価した。

20 (a)作製時の歩留まり

4インチのシリコンウエハ上に作製した100個の光導波路チップのうち、クラック等の破損が生じていないものの個数(X個)をカウントし、歩留まり(X/100)とした。

- (b)冷熱衝撃試験前の挿入損失
- 25 1.55μmの光を光導波路の一端から入射させたときに他端から出射 する光量を、光量計(製品名:MT9810A、アンリツ社製)のパワー

メータにより測定し、挿入損失 [dB] を得た。

(c) 冷熱衝撃試験後の挿入損失

-40 ℃で30分放置後に85 ℃で30分放置するヒートサイクルを500 サイクル繰り返した後に、前記「冷熱衝撃試験前の挿入損失」と同様の方法で挿入損失 [dB] を得た。

## (2) 結果

5

結果を表1、表2に示す。

表1及び表2から、本発明の方法で得られた光導波路チップ(実施例1~4)は、光導波路および光ファイバ用ガイド部を同時かつ一体的に作製 10 したもの(比較例1、2)よりも冷熱衝撃試験後の挿入損失が小さく、厳 しい使用条件下でも優れた光学特性を長期に亘って安定して発揮すること がわかる。

また、光導波路の上にカバー部材を設けた光導波路チップ(実施例 1、3)は、カバー部材を設けない場合(実施例 2、4)よりも作製時の歩留 15 まりが高く、好ましいことがわかる。

さらに、光導波路の材料である感光性ポリシロキサン組成物として、感 光性ポリシロキサン組成物中の全Si上の結合基に占めるシラノール(Si-OH)基の含有率が10~50%である組成物を用いた場合(実施例1、2)には、当該条件を満たさない場合(実施例3、4)よりも、冷熱 20 衝撃試験の前後における挿入損失が小さく、光学特性がより優れていることがわかる。

[表 1]

	作製時の 歩留まり	冷熱衝撃試験前 の挿入損失(dB)	冷熱衝撃試験後 の挿入損失(dB)
実施例1	95/100	0.7	0.8
実施例2	94/100	0.8	15. 9
比較例1	52/100	0.8	0.9

# [表 2]

	作製時の 歩留まり	冷熱衝撃試験前 の挿入損失(dB)	冷熱衝撃試験後 の挿入損失(dB)
実施例3	93/100	1. 2	1.5
実施例4	94/100	1. 2	20. 5
比較例2	49/100	1. 2	1.4

## 請 求 の 範 囲

- 1. 光導波路と、該光導波路に接続される光ファイバを位置決めするた 5 めの光ファイバ用ガイド部とを含む光導波路チップの製造方法であって、
  - (A) 感光性ポリシロキサン組成物を用いて、前記光導波路を形成する工程と、
  - (B) 前記光導波路の材料と同一または異なる感光性組成物を用いて、前記光ファイバ用ガイド部を形成する工程と
- 10 を含むことを特徴とする光導波路チップの製造方法。
  - 2. (C) 前記工程(A) で形成された光導波路の上面にカバー部材を 固着させる工程を含む請求の範囲第1項に記載の光導波路チップの製造方 法。
  - 3. 前記感光性ポリシロキサン組成物が、下記成分(a)及び(b):
- 15 (a)下記一般式(1)で表される加水分解性シラン化合物の加水分解物 及び該加水分解物の縮合物からなる群より選ばれる少なくとも一種以上、

$$(R^{1})_{p}(R^{2})_{q}Si(X)_{4-p-q}$$
 (1)

[式中、 $R^1$ はフッ素原子を含有する炭素数が $1\sim 1$  2 である非加水分解性の有機基、 $R^2$ は炭素数が $1\sim 1$  2 である非加水分解性の有機基(ただし、フッ素原子を含有するものを除く。)、Xは加水分解性基、pは1又は2 の整数、qは0又は1の整数である。]及び

(b) 光酸発生剤

20

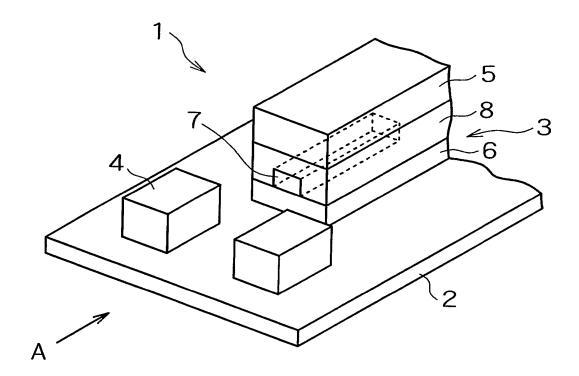
25

を含有し、かつ、該組成物中の全Si上の結合基に占めるシラノール(Si-OH)基の含有率が10~50%である組成物である、請求の範囲第1項又は第2項に記載の光導波路チップの製造方法。

WO 2005/085922 PCT/JP2005/003410

1/2

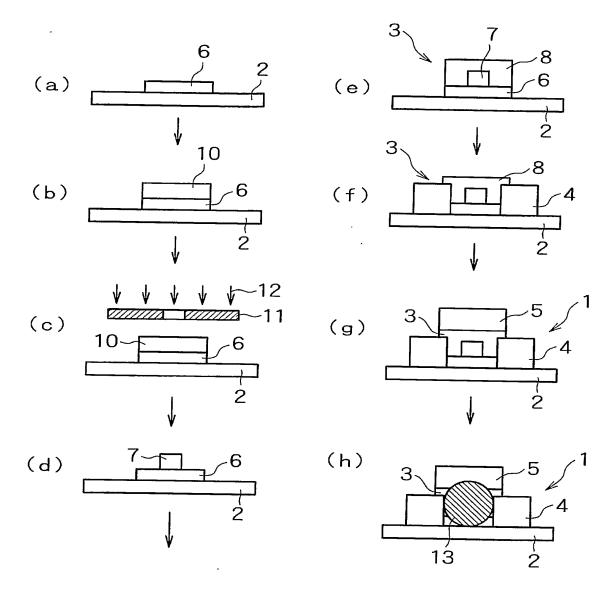
第1図



WO 2005/085922 PCT/JP2005/003410

2/2

第2図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003410

		101/012	1009/009110
	CATION OF SUBJECT MATTER  G02B6/13, 6/122		
According to Int	ernational Patent Classification (IPC) or to both national	l classification and IPC	
B. FIELDS SE	EARCHED		
Minimum docur Int . Cl	nentation searched (classification system followed by cla <sup>7</sup> G02B6/13, 6/122	assification symbols)	
Jitsuyo		nt that such documents are included in the tsuyo Shinan Toroku Koho roku Jitsuyo Shinan Koho	e fields searched 1996-2005 1994-2005
Electronic data l	pase consulted during the international search (name of d	lata base and, where practicable, search te	rms used)
C. DOCUMEN	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y		aph & Telephone	1-3
	Public Corp.), 13 July, 1979 (13.07.79),		
	Page 3, upper right column, 1	ine 3 to lower	
	left column, line 7; Fig. 3 (Family: none)		
Y	JP 2003-246930 A (JSR Corp.)	,	1-3
	05 September, 2003 (05.09.03)		
	Full text; all drawings (Family: none)		
Y	   JP 2001-318248 A (Mitsubishi	Electric Corp.),	1-3
	16 November, 2001 (16.11.01),	- '	
	Full text; all drawings (Family: none)		
× Further do	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
"A" document d	gories of cited documents: lefining the general state of the art which is not considered ticular relevance	"T" later document published after the into date and not in conflict with the applic the principle or theory underlying the i	ation but cited to understand
"E" earlier appli	cation or patent but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be consi	claimed invention cannot be
	which may throw doubts on priority claim(s) or which is ablish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alone	
special reas	on (as specified)	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive combined with one or more other such	step when the document is
"P" document p	eferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ublished prior to the international filing date but later than	being obvious to a person skilled in the	e art
the priority	date claimed	"&" document member of the same patent i	iamiiy
	al completion of the international search	Date of mailing of the international sear	*
23 May	, 2005 (23.05.05)	07 June, 2005 (07.0	06.05)
	ng address of the ISA/	Authorized officer	
Japane	se Patent Office		
Facsimile No.		Telephone No.	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2005/003410

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-227949 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 August, 2003 (15.08.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-3
Y	JP 63-060409 A (Fujitsu Ltd.), 16 March, 1988 (16.03.88), Fig. 1 (Family: none)	2

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl.<sup>7</sup> G02B6/13, 6/122

#### B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G02B6/13, 6/122

#### 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

#### C. 関連すると認められる文献

し.	7と応められる大郎	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 54-88146 A (日本電信電話公社) 1979.07.13, 第3頁右上欄第3 行-左下欄第7行、第3図(ファミリなし)	1 - 3
Y	JP 2003-246930 A (ジェイエスアール株式会社) 2003.09.05, 全文、 全図(ファミリなし)	1-3
· Y	JP 2001-318248 A(三菱電機株式会社)2001.11.16,全文、全図(ファミリなし)	1 – 3

#### ▼ C欄の続きにも文献が列挙されている。

プ パテントファミリーに関する別紙を参照。

#### \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

#### の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

23.05.2005

国際調査報告の発送日

**07.** 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

1 田上口(旧画人。2020年以外人

2K 9712

金高 敏康

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

月用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-227949 A(信越化学工業株式会社) 2003.8.15, 全文、全図 (ファミリなし)	1 – 3
Y	JP 63-060409 A (富士通株式会社) 1988.3.16, 第1図 (ファミリなし)	2
		3
,		
t .		
•		